

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 860 476 A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
26.08.1998 Patentblatt 1998/35

(21) Anmeldenummer: 98102199.1

(22) Anmeldetag: 09.02.1998

(51) Int. Cl.⁶: C09C 3/04, C09C 1/00,
C09C 1/58, C04B 14/02,
C09D 7/12, C08K 9/08,
D21H 17/67, D21H 19/38

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC
NL PT SE
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: 21.02.1997 DE 19706899

(71) Anmelder: BAYER AG
51368 Leverkusen (DE)

(72) Erfinder:
• Linde, Günter, Dr.
47800 Krefeld (DE)
• Eitel, Manfred, Dr.
47906 Kempen (DE)
• Schmidt-Park, Olaf, Dr.
47800 Krefeld (DE)
• Bütje, Kai, Dr.
47229 Duisburg (DE)

(54) Anorganische Pigmentgranulate, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft Granulate aus anorganischen Pigmenten, ein Verfahren zu ihrer Herstellung unter Verwendung von mehreren Hilfsmitteln durch Kompaktierung sowie ihre Anwendung in vielen technischen Bereichen.

EP 0 860 476 A2

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft Granulate aus anorganischen Pigmenten, ein Verfahren zu ihrer Herstellung unter Verwendung von mehreren Hilfsmitteln durch Kompaktierung sowie ihre Anwendung in vielen technischen Bereichen.

Die Verwendung von Pigmentgranulaten aus Gründen der Arbeitshygiene, wie Staubfreiheit und Toxizität, sowie der verbesserten Handhabung (Fließ- und Dosierverhalten) hat auch bei Massenprodukten wie anorganischen Pigmenten in den letzten Jahren stark zugenommen. Bekannt sind Sprüh- und Aufbaugranulate. Allerdings erfolgt bei der Sprühgranulation eine Versprühung aus wäßriger Suspension bzw. bei der Aufbaugranulation z.B. in Mischern oder auf Drehtellern ein Aufbau mit anschließendem Trocknungsschritt. Diese Vorgehensweisen erfordern einen erhöhten Energieeinsatz. Kompaktierverfahren als billige Granulatherstellungsverfahren für Massenprodukte erfordern wiederum entweder hohe Drücke oder die Verwendung von Bindemitteln, so daß die dabei erhaltenen Granulate im allgemeinen nur für spezielle Anwendungsgebiete, z.B. in Bau- oder Kunststoffen oder in Dispersionsfarben, geeignet sind.

Sprühtrocknungsverfahren zur Herstellung von Granulaten zum Einfärben von Beton gehen von Pigmentsuspensionen unter Verwendung von Bindemitteln aus. Entsprechende Verfahren sind in verschiedenen Schutzrechten beschrieben. Dabei werden wasserlösliche Bindemittel verwendet. So werden in DE-A-36 19 363, EP-A-0 268 645 und EP-A-0 365 046 organische Substanzen, wie z.B. Ligninsulfonate, Formaldehydkondensate, Glucosäuren und sulfatierte Polyglykolether, eingesetzt, während gemäß DE-A-39 18 694 und US-A-5 215 583 anorganische Salze, wie z.B. Silikat und Phosphat, verwendet werden. Eine Kombination von Sprüh- und Aufbaugranulation ist in EP-A-0 507 046 beschrieben. In DE-A-36 19 363 und EP-A 0 268 645 werden Kompaktierverfahren sogar ausdrücklich ausgenommen, da durch die Anwendung von Druck ein zu starker Zusammenhalt der Teilchen erreicht wird, so daß zwar eine gute Transportstabilität, gleichzeitig aber auch erniedrigte Dispergiereigenschaften der Granulate bewirkt werden.

In EP-A-0 257 423 und DE-A-38 41 848 wird die Sprühgranulation unter Zusatz von Polyorganosiloxanen als hydrophobe, lipophile Zusatzstoffe beschrieben. Der erwähnte Zerstäubungstrockner führt im allgemeinen zu kleinen Teilchengrößen, das heißt hohem Feinanteil. Ein wesentlicher Anteil des Materials aus dem Trockner kann daher nicht direkt als Granulat eingesetzt werden, sondern muß als Feinanteil in einem Filter zurückgehalten und in den Prozeß zurückgeführt werden. Die hydrophobierende Nachbehandlung führt bei sprühgranulierten Produkten zu einem sehr gut fließenden, aber außerordentlich stark staubenden Granulat.

Kompaktier- oder Preßverfahren führen bei hohen Preßkräften zu stabilen, aber schlecht dispergierbaren Granulaten, und bei niedrigen Preßkräften entsteht ein zu hoher Staubanteil, so daß die Ausbeute schlecht ist. Dem entgegen wirken Bindemittel oder Dispergiermittel, die sowohl eine verbesserte Haftung der Pigmentteilchen aneinander als auch eine abstoßende, stabilisierende Wirkung bei der Einarbeitung in ein bestimmtes Medium, wie beispielsweise Beton, Asphalt, Kunststoff oder Dispersionsfarben, hervorrufen.

Aus DE-A-42 14 195 ist ein Verfahren zur Einfärbung von Asphalt mit anorganischen Pigmentgranulaten bekannt, wobei Öle als Bindemittel verwendet werden. Die Granulate werden durch ein einfaches Granulationsverfahren hergestellt.

In DE-A-43 36 613 und DE-A-43 36 612 werden anorganische Pigmentgranulate aus Pigmenten durch Abmischung mit Bindemitteln, Kompaktierung, Schroten und abschließender Aufgranulierung hergestellt. Diese Granulate sind durch hydrophobe Bindemittel für den Einsatz in Kunststoffen optimiert bzw. durch Zusatz von Dispergiermitteln im Hinblick auf wäßrige Systeme verbessert worden.

Durch spezielle Herstellungsverfahren und mit Bindemitteln mit spezifischen Eigenschaften wurden so Granulate hergestellt, die für den jeweiligen einzelnen Einsatzbereich optimiert wurden.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, universell einsetzbare, anorganische Pigmentgranulate zur Verfügung zu stellen und mit einem einfachen, preiswerten, leicht ausführbaren Granulationsverfahren aus Massenprodukten, wie Pigmenten, diese Granulate herstellen zu können, so daß diese neuen Produkte in verschiedenen technischen Anwendungsbereichen erfolgreich eingesetzt werden können.

Diese Aufgabe konnte durch die erfindungsgemäßen Granulate, die mit speziellen Kombinationen mehrerer Hilfsmittel hergestellt werden, sowie durch ein Verfahren zu ihrer Herstellung gelöst werden.

Gegenstand der Erfindung sind anorganische, kompaktierte Pigmentgranulate mit einem mittleren Durchmesser von 50 bis 1000 µm, bevorzugt von 100 bis 800 µm, besonders bevorzugt von 100 bis 700 µm, einer Schüttdichte von 0,2 bis 1,8 g/cm³, bevorzugt 0,4 bis 1,5 g/cm³, und einem Wassergehalt von höchstens 3 Gew.-%, bezogen auf Pigment, bestehend aus den entsprechenden technischen, anorganischen Pigmentpulvern und Hilfsmitteln aus den folgenden Gruppen a) bis c)

a) Polyalkylenglykole mit einem Molekulargewicht von <2000 und Alkylen = Ethylen oder Propylen,

b) Ligninsulfonate und

c) Celluloseether mit einer Viskosität von $<1000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ in 2 gew.-%iger wäßriger Lösung bei 20°C ,

in einer Menge von 0,1 bis 4 Gew.-%, bevorzugt von 0,1 bis 2 Gew.-%, je Hilfsmittel, bezogen auf Pigment, wobei die Gesamtmenge an Hilfsmitteln 0,5 bis 5 Gew.-%, bevorzugt 2 bis 4 Gew.-%, nicht übersteigen soll, und wobei mindestens zwei und höchstens drei Hilfsmittel aus verschiedenen Gruppen sind.

Als technische, anorganische Pigmentpulver werden bevorzugt Eisenoxide, Titandioxid, Chromoxid, Bismutvanadat, Rutilmischphasenpigmente und Ruß eingesetzt.

Besonders gute anorganische Pigmentgranulate werden erhalten, wenn mindestens eines der Hilfsmittel in flüssiger Form vorliegt.

Celluloseether mit einer Viskosität von $<500 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ in 2 gew.-%iger wäßriger Lösung bei 20°C sind besonders bevorzugt.

Besonders bevorzugt wird Polyethylenglykol in Kombination mit Ligninsulfonat, bevorzugt Ammoniumligninsulfonat, und Carboxymethylcellulose oder deren Alkalimetallsalzen, eingesetzt.

Die Zweierkombinationen aus Ligninsulfonat und Polyethylenglykol bzw. aus Carboxymethylcellulose und Polyethylenglykol als Hilfsmittel sind besonders bevorzugt.

Die erfindungsgemäßen anorganischen, kompaktierten Pigmentgranulate können in allen technischen Anwendungsbereichen zur Einfärbung verwendet werden. Als Anwendungsbereiche sind die Einfärbung von Baustoffen, insbesondere Beton und Putze, von Lacken, von Kunststoffen, von Papier und von Asphalt sowie der Einsatz in Dispersionsfarben zu nennen.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen anorganischen, kompaktierten Pigmentgranulate, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß

a) ein oder mehrere Pigmentpulver mit Hilfsmitteln aus den Gruppen a) bis c)

a) Polyalkylenglykole mit einem Molekulargewicht von <2000 und Alkylen = Ethylen oder Propylen,

b) Ligninsulfonate und

c) Celluloseether mit einer Viskosität von $<1000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ in 2 gew.-%iger wäßriger Lösung bei 20°C ,

wobei mindestens zwei und höchstens drei Hilfsmittel aus verschiedenen Gruppen sind, in einer Menge von 0,1 bis 4 Gew.-% je Hilfsmittel, bezogen auf Pigment, vermischt werden,

b) diese Mischung einem Preß- oder Brikettierschritt unterworfen wird,

c) dieses gepreßte oder brikettierte Produkt zerkleinert wird,

d) das zerkleinerte Produkt in zwei oder mehrere Fraktionen aufgetrennt wird,

e) die Fraktion, in der mindestens 85 % der Teilchen größer $50 \mu\text{m}$, bevorzugt größer $100 \mu\text{m}$, sind oder zwischen 50 und $1000 \mu\text{m}$, bevorzugt zwischen 100 und $1000 \mu\text{m}$, liegen, als Produkt entnommen wird und gegebenenfalls in einem weiteren Schritt gerundet wird und die andere Fraktion bzw. die anderen Fraktionen aus dem Prozeß ausgeschleust oder zurückgeführt werden.

Das erfindungsgemäße Kompaktierverfahren mit Zerkleinerung und Auswahl des geeigneten Teilchengroßenbereichs durch Abtrennung bzw. Verformung ist ein kostengünstiges, leicht anzuwendendes Verfahren zur Granulierung von pulverförmigen anorganischen Pigmenten, insbesondere dann, wenn es sich um hohe Durchsätze von 0,5 bis 5 t/h handelt. Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren wird bei niedrigen bis mäßigen Drücken ein ausreichend transportstabilisiertes Granulat mit guter Dosierfähigkeit und guter Dispergierfähigkeit erhalten. Der Einsatz der spezifischen Bindemittelkombinationen beeinflusst die Eigenschaften der Granulate (Haftkräfte und Zusammenhalt des Pulvers) zusätzlich positiv. Darüber hinaus ist auch die Redispergierung der Granulate, die mit den entsprechenden Bindemittelkombinationen hergestellt werden, bei der Einarbeitung sehr gut.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird mindestens ein flüssiges Hilfsmittel bzw. ein Hilfsmittel in flüssiger Form eingesetzt. Durch diese Maßnahme kann man sich zusätzlich die Haftkräfte durch Flüssigkeitsbrücken zu Nutze machen.

Durch das erfindungsgemäße Kompaktierverfahren werden nahezu staubfreie Granulate bei mäßigen Preßkräften (z.B. $0,1 \text{ kN/cm}$ bis 15 kN/cm auf einem Walzenkompaktor mit einem Rollendurchmesser von 20 cm) erhalten. Die Zerkleinerung kann beispielsweise über Siebgranulatoren mit einer entsprechenden Maschenweite der Siebe durchge-

führt werden. Die Auftrennung der Granulate in unterschiedliche Fraktionen kann ebenfalls über Siebe erfolgen. Wegen der besseren Verarbeitbarkeit werden möglichst kleine Teilchen mit einem möglichst engen Korngrößenspektrum angestrebt.

Die erfindungsgemäßen Pigmentgranulate weisen eine gute relative Farbstärke und in Suspension eine gute Viskosität auf, erzeugen bei der Redispersierung in Suspension kaum Siebrückstand und zeigen ein gutes Absetzverhalten (ausreichende Stabilität der mit den erfindungsgemäßen Granulaten erzeugten Suspension). Eine Schaumbildung, die häufig beim Einrühren von Granulaten in Flüssigkeiten oder Suspensionen beobachtet wird, tritt beim Einsatz der erfindungsgemäßen Granulate nicht auf.

Die Erfindung soll anhand der nachfolgenden Beispiele näher erläutert werden.

Die Prüfung der Kunststoffdispersierbarkeit erfolgte nach einer der DIN 53 775, Teil 7 angenäherten Vorschrift: "Prüfung von Farbmitteln in weichmacherhaltigen Polyvinylchlorid (PVC-P)-Formmassen; Bestimmung der Dispersierbarkeit durch Walzen":

Das zu prüfende Pigment wurde bei $160 \pm 5^\circ\text{C}$ auf einem Mischwalzwerk in PVC dispersiert. Das erhaltene Walzfell wurde geteilt und die eine Hälfte anschließend durch Walzen bei Raumtemperatur erhöhten Scherkräften ausgesetzt. Als Maß für die Dispersierbarkeit gilt bei Buntpigmenten der Farbabstand ΔE nach CIELAB (DIN 5033, 6174) zwischen heiß- und kaltgewalztem PVC-Fell, bzw. bei Weißpigmenten die Differenz der Normfarbwerte Y (DIN 5033) zwischen heiß- und kaltgewalztem PVC-Fell. Ein gut dispersierbares Pigment ist schon bei geringen Scherkräften ausdispersiert, während zum Ausdispersieren eines schwer dispersierbaren Pigments die erhöhten Scherkräfte beim Walzen bei tiefer Temperatur notwendig sind. Daher gilt: je kleiner der Farbabstand ΔE bzw. die Differenz der Normfarbwerte Y, desto besser ist das Pigment dispersierbar. Insbesondere bei Granulaten kommt der Dispersierbarkeit eine große Bedeutung zu, da zuerst die Granulatteilchen zerteilt werden müssen, die dann im Kunststoff zu dispersieren sind. Angestrebt wird für Granulate eine gleich gute Dispersierbarkeit wie die entsprechender Pigmentpulver, so daß die Kenngrößen ΔE bzw. Y für Pulver und Granulat nicht wesentlich differieren sollen.

Als gut dispersierbar gilt ein ΔE von $<1,0$ Einheiten als befriedigend dispersierbar, ein ΔE von 1 bis 2 Einheiten.

Die Prüfung der Dispersierbarkeit für Baustoffe erfolgte in Zementmörtel über die Farbstärkenmessung an mit Weißzement hergestellten Prismen bei folgenden Daten:

Zement-Quarzsand-Verhältnis 1:4, Wasser-Zement-Wert 0,35, Pigmentierungshöhe 1,2 %, bezogen auf Zement, verwendeter Mischer von RK Toni Technik, Berlin mit 5 l-Mischschüssel, Bauform 1551, Drehzahl 140 U/min, Ansatz: 500 g Zement.

Nach 100 Sekunden wurden 3 Mischungsproben (300 g) entnommen und Probekörper ($5 \times 10 \times 2,5$ cm) unter Druck hergestellt (300 bar). Härtung der Probekörper: 24 Std. bei 30°C und 95 % rel. Luftfeuchte mit anschließendem Trocknen 4 Stunden bei 60°C . Farbdatenmessung über Dataflash 2000, Datacolor International, Köln, 4 Meßpunkte je Stein, pro Pigmentmischung 12 Meßpunkte. Die erhaltenen Mittelwerte wurden mit den Werten einer Referenzprobe verglichen. Beurteilt wurden der Farbabstand E_{ab} und die Farbstärke (Referenzprobe = 100 %) (DIN 5033, DIN 6174). Die Dispersierbarkeit wurde als gut bezeichnet bei einem Farbstärkenunterschied bis 5 % gegenüber der Referenzprobe, als befriedigend bei einem Unterschied bis 10 %.

Die Abprüfung der Dispersierbarkeit in Asphalt erfolgte nach folgendem Verfahren: Das Pigment/Pigmentgranulat wurde in einem beheizbaren Labormischer (Rego-Mischer) zusammen mit einem Straßenbaubitumen des Typs B 80 (Handelsprodukt der Shell AG) und Zuschlagstoffen 60 Sekunden lang bei 180°C gemischt. Mit der Mischung wurden Prüfkörper nach Marshall hergestellt ("The Shell Bitumen Handbook, Shell Bitumen U.K., 1990, S. 230 - 232). Farbtonunterschiede wurden beurteilt (Minolta Chromameter II, Normlichtart C, Cielab-System, DIN 5033, DIN 6174) durch Vergleich der Rotwerte a^* gegenüber einem Referenzprüfkörper mit Pigmentpulver. Unterschiede in den a^* -Werten kleiner 0,5 Einheiten sind visuell nicht unterscheidbar.

Die Prüfung des Fließverhaltens erfolgte durch Beurteilung des Auslaufverhaltens aus einem Trichter mit 100 ml Volumen mit 6 mm Öffnung in Anlehnung an ASTM-Test D 1200 - 88. Das Fließverhalten wurde als sehr gut bezeichnet, wenn das Material frei ausläuft. Fließt das Granulat nach einmaligem Klopfen, wurde das Fließverhalten als gut bezeichnet, fließt es nur mit mehrfachem Klopfen, wurde das Fließverhalten als mäßig betrachtet.

Die Siebanalysen erfolgten auf einem VA-Sieb nach DIN 4188 mit $250 \mu\text{m}$ und $800 \mu\text{m}$ Maschenweite auf einer Luftstrahlsiebmaschine Typ Rhewum LPS 200 MC. Es wurden ca. 20 g der zu prüfenden Probe eingesetzt. Das Feingut wurde während einer Laufzeit von 1 Minute abgesaugt und die Menge des Grobanteils auf dem Sieb zurückgewogen.

Der Siebrückstand und die Viskosität einer wäßrigen Eisenoxidsuspension wurde folgendermaßen bestimmt:

600 g des zu prüfenden Pigments wurden mittels Labordissolver bei 2500 bis 3000 Upm (Dissolverscheibe $\varnothing 35$ mm) in 400 g vorgelegtes Wasser eingearbeitet. Anschließend wurde 5 min bei 2500 bis 3000 Upm nachdispersiert. Dann wurde der Siebrückstand folgendermaßen bestimmt:

200 g der Suspension wurden auf ein $45 \mu\text{m}$ Prüfsieb überführt. Im Anschluß wurde mit einem nicht zu stark fließendem Wasserstrahl gewaschen, bis das ablaufende Wasser nicht mehr getrübt war. Der Rückstand wurde bei 105°C 1 Stunde getrocknet und ausgewogen. Die Viskositätsbestimmung erfolgte mittels Brookfield-Viskosimeter.

Zur Bestimmung des Absetzverhaltens wurden 200 g des zu prüfenden Pigmentgranulates mittels Laborrührer bei

800 bis 1000 Upm (Propellerrührer Ø 40 mm) in 200 g vorgelegtes Wasser eingearbeitet und 10 min bei 800 bis 1000 Upm nachdispergiert. Anschließend wurde ein 100 ml-Messzylinder mit der Suspension gefüllt und täglich abgelesen. Angegeben wurde das Volumen der überstehenden Lösung.

5 Beispiel

50 kg Eisenoxidpigment (Bayferrox® 130; Handelsprodukt der Bayer AG) werden in einem Mischer vorgelegt, der entsprechende Zusatz zugegeben und 15 Minuten gemischt. Anschließend wird die Mischung mit einer Preßkraft (1,3 bzw. 4 KN/cm) bei konstanter Walzendrehzahl über einen Walzenkompaktor Typ L200/50 P der Fa. Bepex (Leingarten) kompaktiert.

Die Aufgabe auf den Kompaktor erfolgt mittels Dosierschnecke, um eine konstante Produktzufuhr sicherzustellen. Die anfallenden Schülpfen werden über einen Schroter Typ MGI-314 der Fa. Frewitt (Fribourg/Schweiz) zerkleinert. Im Anschluß wird das geschrotete Material über ein Sieb (Maschenweite 300 µm) abgesiebt. Die Aufgabe auf das Sieb erfolgt über Schüttelrinne mit ca. 40 kg/h.

Das entstehende Granulat hat eine Teilchengröße von 300 bis 1000 µm, mit einem durchschnittlichen Anteil von 60 - 90 % für Teilchen zwischen 300 und 800 µm.

Die Eigenschaften der Granulate sind den nachfolgenden Tabellen zu entnehmen.

20

25

30

35

40

45

50

55

Tabelle 1

Vers.- Nr.	Zusatz jeweils 1 Gew.-%	Granulat > 300 µm [%]	Siebanalyse (Gew.-%)			Auslauf- zeit [s]	Verflüssigung (60 % Festst.)			Disperg. in Baustoff rel. Farbst. [%]	Abetzverhalten (50 %ige Suspension) [ml]		Disperg. in Asphalt Δa ₁	Disperg. in Kunst- stoff Heiß- Kalt- wurz-test ΔE
			0-250 µm	250-800 µm	> 800 µm		Visk. [mPa·s]	Stehdruck- stand [%]	Schaum- bildung		1. Tag	5. Tag		
1	Pulver	läuft nicht	970	0,0	nein	100 Referenz	86	86	0,0 Referenz	0,6
2	ohne Zusatz	61,9	12,7	76,2	11,1	33 mäßig	390	0,0	nein	95	ca. 90*	ca. 90*	0,0	0,7
3	PEG 400	58,1	4,0	84,3	11,7	29 mäßig	220	0,0	nein	96	ca. 80*	ca. 90*	-	-
4	Walocel CRT 30 P	47,9	10,6	86,0	3,4	läuft nicht	350	0,2	nein	98	9,5	26	-	-
5	PEG 400 Wanin AM Walocel CRT 000P	66,7	8,4	81,4	10,2	30 mäßig	>2000	0,0	nein	100	-	-	-	-
6	PEG 400 Walocel CRT 30 P	60,5	2,3	88,3	10,4	30 gut	340	0,2	nein	99	3	17	0,3	0,3
7	PEG 400 Walocel VPC 32104P Wanin AM	58,3	12,3	87,7	8,6	31 mäßig	600	0,0	nein	101	-	-
8	PEG 400 Walocel CRT 30P Wanin AM	55,5	6,4	83,4	10,2	31 gut	460	0,5	nein	98	3	8,5	0,1	0,5

Preßkraft: 1,3 kN/cm

Wanin AM - Ammoniumligninsulfonat, Handelsprodukt der Fa. Lignotech

Walocel CRT 30P - Carboxymethylcellulose, Viskosität: 30 mPa·s in 2 %-iger wäßriger Lösung bei 20°C Viskosimeter nach Haake (Typ Rotovisko RV 100), Handelsprodukt der Wolff Walsrode AG

PEG 400 - Polyethylenglykol, Molekulargewicht 400, Handelsprodukt der Hoechst AG

Walocel CRT 1000 P-Carboxymethylcellulose, Viskosität: 1000 mPa·s in 2 %-iger wäßriger Lösung bei 20°C (Typ Rotovisko RV100), Produkt der Wolff Walsrode AG

Walocel VP C 32 104 P-Carboxymethylcellulose, Viskosität: 5 mPa·s in 2 %-iger wäßriger Lösung bei 20°C (Typ Rotovisko RV 100), Produkt der Wolff Walsrode AG

* überstehende Phase stark gerührt, Bodensatzbildung

Tabelle 2

Vers.- Nr.	Zusatz jeweils 1 Gew.-%	Granulat > 300 µm [%]	Siebanalyse [Gew.-%]			Auslauf zeit [sec.]	Verflüssigung (60 % Festst.)			Disperg. in Baustoff rel. Farbst. [%]	Disperg. in Asphalt Δa*	Disperg. in Kunststoff Heiß- Kaltwalz- test ΔE
			0 - 250 µm	250 - 800 µm	> 800 µm		Visk. [mPa·s]	Siehrück- stand [%]	Schaum- bildung			
1	Pulver	---	---	---	---	läuft nicht	970	0,0	nein	100 Referenz	0,0 Referenz	0,6
2	ohne Zusatz	65,3	10,0	73,6	16,4	30 mäßig	700	0,0	nein	84	-	-
3	Wanin AM	70,5	3,3	81,5	15,2	29 mäßig	360	0,5	nein	84	-	-
4	PEG 400 Wanin AM	71,4	2,6	72,9	24,5	29 gut	300	0,2	nein	91	---	---
5	PEG 400 Walocel CRT 30P Wanin AM	69,6	4,9	77,9	17,2	28 gut	520	0,0	nein	93	0,4	0,2

Preßkraft: 4 kN/cm

Wanin AM - siehe Tabelle 1

Walocel CRT 30P - siehe Tabelle 1

PEG 400 - siehe Tabelle 1

Patentansprüche

1. Anorganische, kompaktierte Pigmentgranulate mit einem mittleren Durchmesser von 50 bis 1000 μm , einem Wassergehalt von höchstens 3 Gew.-%, bezogen auf Pigment, und einer Schüttdichte von 0,2 bis 1,8 g/cm^3 bestehend aus den entsprechenden technischen, anorganischen Pigmentpulvern und Hilfsmitteln aus den folgenden Gruppen a) bis c)
 - a) Polyalkylenglykole mit einem Molekulargewicht von <2000 und Alkylen = Ethylen oder Propylen,
 - b) Ligninsulfonate und
 - c) Celluloseether mit einer Viskosität von <1000 $\text{mPa} \cdot \text{s}$ in 2 gew.-%iger wäßriger Lösung bei 20°C,
 in einer Menge von 0,1 bis 4 Gew.-% je Hilfsmittel, bezogen auf Pigment, wobei die Gesamtmenge an Hilfsmitteln 0,5 bis 5 Gew.-% nicht übersteigen soll, und wobei mindestens zwei und höchstens drei Hilfsmittel aus verschiedenen Gruppen sind.
2. Anorganische Pigmentgranulate gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als technische Pigmentpulver Eisenoxide, Titandioxid, Chromoxid, Bismutvanadat, Rutilmischphasenpigmente und Ruß eingesetzt werden.
3. Anorganische Pigmentgranulate gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eines der Hilfsmittel in flüssiger Form vorliegt.
4. Anorganische Pigmentgranulate gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Hilfsmittel Polyethylenglykol, Ligninsulfonat und Carboxymethylcellulose vorliegen.
5. Anorganische Pigmentgranulate gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Hilfsmittel Ligninsulfonat und Polyethylenglykol vorliegen.
6. Anorganische Pigmentgranulate gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Hilfsmittel Carboxymethylcellulose und Polyethylenglykol vorliegen.
7. Verfahren zur Herstellung der anorganischen, kompaktierten Pigmentgranulate gemäß den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß
 - a) ein oder mehrere Pigmentpulver mit Hilfsmitteln aus den Gruppen a) bis c)
 - a) Polyalkylenglykole mit einem Molekulargewicht von <2000 und Alkylen = Ethylen oder Propylen,
 - b) Ligninsulfonate und
 - c) Celluloseether mit einer Viskosität von <1000 $\text{mPa} \cdot \text{s}$ in 2 gew.-%iger wäßriger Lösung bei 20°C,
 wobei mindestens zwei und höchstens drei Hilfsmittel aus verschiedenen Gruppen sind, in einer Menge von 0,1 bis 4 Gew.-% je Hilfsmittel, bezogen auf Pigment, vermischt werden,
 - b) diese Mischung einem Preß- oder Brikettierschritt unterworfen wird,
 - c) dieses gepreßte oder brikettierte Produkt zerkleinert wird,
 - d) das zerkleinerte Produkt in zwei oder mehrere Fraktionen aufgetrennt wird,
 - e) die Fraktion, in der mindestens 85 % der Teilchen größer 50 μm sind, oder zwischen 50 und 1000 μm liegen, als Produkt entnommen wird und gegebenenfalls in einem weiteren Schritt gerundet wird, die andere Fraktion bzw. Fraktionen aus dem Prozeß ausgeschleust oder zurückgeführt werden.
8. Verwendung der anorganischen Pigmentgranulate gemäß den Ansprüchen 1 bis 6 zur Einfärbung von Baustoffen, insbesondere Beton und Putze, Lacken, Kunststoffen, Papier, Asphalt und als Zusatz zu Dispersionsfarben.

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 860 476 A3

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(88) Veröffentlichungstag A3:
29.09.1999 Patentblatt 1999/39

(43) Veröffentlichungstag A2:
26.08.1998 Patentblatt 1998/35

(21) Anmeldenummer: 98102199.1

(22) Anmeldetag: 09.02.1998

(51) Int. Cl.⁶: **C09C 3/04**, C09C 1/00,
C09C 1/58, C04B 14/02,
C09D 7/12, C08K 9/08,
D21H 17/67, D21H 19/38

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC
NL PT SE**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: 21.02.1997 DE 19706899

(71) Anmelder: **BAYER AG**
51368 Leverkusen (DE)

(72) Erfinder:
• Linde, Günter, Dr.
47800 Krefeld (DE)
• Eitel, Manfred, Dr.
47906 Kempen (DE)
• Schmidt-Park, Olaf, Dr.
47800 Krefeld (DE)
• Bütje, Kai, Dr.
47229 Duisburg (DE)

(54) **Anorganische Pigmentgranulate, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung**

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft Granulate aus anorganischen Pigmenten, ein Verfahren zu ihrer Herstellung unter Verwendung von mehreren Hilfsmitteln durch Kompaktierung sowie ihre Anwendung in vielen technischen Bereichen.

EP 0 860 476 A3



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 98 10 2199

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
P, X	EP 0 802 242 A (BAYER) 22. Oktober 1997 (1997-10-22) * Ansprüche 1,7-11,13 *	1-8	C09C3/04 C09C1/00 C09C1/58 C04B14/02 C09D7/12 C08K9/08 D21H17/67 D21H19/38
P, X	EP 0 802 241 A (BAYER) 22. Oktober 1997 (1997-10-22) * Ansprüche 1,7-10,12 *	1-8	
A	WO 87 07595 A (CHEMISCHE WERKE BROCKHUES) 17. Dezember 1987 (1987-12-17) * Seite 6, letzter Absatz - Seite 7, Absatz 2; Ansprüche 1,3,4,8; Beispiele 1,2 *	1-3,7,8	
D	& DE 36 19 363 A		
A	EP 0 650 939 A (BAYER) 3. Mai 1995 (1995-05-03) * Ansprüche 1,3,4 *	1-3,7,8	
D	& DE 43 36 613 A		
A	DE 43 45 168 A (DEGUSSA) 3. November 1994 (1994-11-03) * Seite 3, Zeile 37-44 * * Seite 4, Zeile 8,9 * * Seite 4, Zeile 31-37; Anspruch 1 *	1-3,7,8	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6) C09C C04B
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 6. August 1999	Prüfer Van Bellingen, I
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			

EPO FORM 1503 03 82 (P4/C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 98 10 2199

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

06-08-1999

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 802242 A	22-10-1997	DE 19638042 A	23-10-1997
		AU 1784597 A	23-10-1997
		AU 1784697 A	23-10-1997
		CA 2202705 A	18-10-1997
		CA 2202706 A	18-10-1997
		CN 1167786 A	17-12-1997
		CN 1168396 A	24-12-1997
		DE 19649756 A	23-10-1997
		EP 0802241 A	22-10-1997
		JP 10060302 A	03-03-1998
		JP 10060300 A	03-03-1998
		US 5797988 A	25-08-1998
EP 802241 A	22-10-1997	DE 19638042 A	23-10-1997
		AU 1784597 A	23-10-1997
		AU 1784697 A	23-10-1997
		CA 2202705 A	18-10-1997
		CA 2202706 A	18-10-1997
		CN 1167786 A	17-12-1997
		CN 1168396 A	24-12-1997
		DE 19649756 A	23-10-1997
		EP 0802242 A	22-10-1997
		JP 10060302 A	03-03-1998
		JP 10060300 A	03-03-1998
		US 5797988 A	25-08-1998
WO 8707595 A	17-12-1987	DE 3619363 A	10-12-1987
		AT 58116 T	15-11-1990
		AT 66909 T	15-09-1991
		AT 68451 T	15-11-1991
		AU 592202 B	04-01-1990
		AU 7483087 A	11-01-1988
		CA 1291849 A	12-11-1991
		DK 62188 A	08-02-1988
		EP 0268645 A	01-06-1988
		EP 0365046 A	25-04-1990
		EP 0361543 A	04-04-1990
		IE 60037 B	18-05-1994
		JP 6062324 B	17-08-1994
		JP 1500586 T	01-03-1989
		NO 177530 B	26-06-1995
		US 4946505 A	07-08-1990
		ZA 8703918 A	02-12-1987
EP 650939 A	03-05-1995	DE 4336613 C	09-02-1995
		AU 670718 B	25-07-1996

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 98 10 2199

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

06-08-1999

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 650939	A		AU	7599394 A	18-05-1995
			BR	9404253 A	04-07-1995
			CN	1104188 A	28-06-1995
			DE	59401203 D	16-01-1997
			ES	2095707 T	16-02-1997
			JP	7187736 A	25-07-1995
			US	5484481 A	16-01-1996
DE 4345168	A	03-11-1994	DE	4336548 A	19-05-1994
			EP	0598318 A	25-05-1994
			EP	0807669 A	19-11-1997
			JP	6296851 A	25-10-1994
			US	5480626 A	02-01-1996